

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-299441

(P2002-299441A)

(43)公開日 平成14年10月11日 (2002.10.11)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 L 21/768
21/312
21/316

識別記号

F I

テ-マコ-ト(参考)

H 01 L 21/312
21/316
21/90

N 5 F 0 3 3
M 5 F 0 5 8
J

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願2001-101186(P2001-101186)

(22)出願日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 塩田 淳

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 デュアルダマシン構造の形成方法

(57)【要約】

【課題】 半導体の配線形成に好適なデュアルダマシン構造の形成方法を提供する。

【解決手段】 無機系絶縁膜上有機系絶縁膜および金属酸化物膜を形成した積層構造に、パターン形成し、エッティングすることを特徴とするデュアルダマシン構造の形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機系絶縁膜上有機系絶縁膜および金属酸化物膜を積層する工程を含むことを特徴とするデュアルダマシン構造の形成方法。

【請求項2】 無機系絶縁膜内にミッドエッチストップ一層を有することを特徴とする請求項1記載のデュアルダマシン構造の形成方法。

【請求項3】 無機系絶縁膜が比誘電率1.5～3.2のシリコン系絶縁膜であることを特徴とする請求項1のデュアルダマシン構造の形成方法。

【請求項4】 比誘電率1.5～3.2のシリコン系絶縁膜が炭化水素基を有することを特徴とする請求項3記載のデュアルダマシン構造の形成方法。

【請求項5】 有機系絶縁膜がガラス転移点が400°C以上、熱分解温度が500°C以上の有機ポリマーであることを特徴とする請求項1のデュアルダマシン構造の形成方法。

【請求項6】 有機ポリマーがポリアリーレン、ポリアリーレンエーテル、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミドより選ばれる事を特徴とする請求項5記載のデュアルダマシン構造の形成方法。

【請求項7】 金属酸化物膜層が、B、Al、Ga、In、Ti、Si、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Zn、Cd、P、As、Sb、Bi、Ceより選ばれる少なくとも一種類の金属の酸化物であることを特徴とする請求項1のデュアルダマシン構造の形成方法。

【請求項8】 金属酸化物層が反射防止能を有することを特徴とする請求項1のデュアルダマシン構造の形成方法。

【請求項9】 無機系絶縁膜をポリシリコンおよび有機溶媒からなる塗布液を塗布し、加熱することにより形成することを特徴とする請求項1記載のデュアルダマシン構造の形成方法。

【請求項10】 有機系絶縁膜がガラス転移点が400°C以上、熱分解温度が500°C以上の有機ポリマーおよび有機溶剤からなる塗布液を塗布し、加熱することにより形成することを特徴とする請求項1記載のデュアルダマシン構造の形成方法。

【請求項11】 金属酸化物膜をB、Al、Ga、In、Ti、Si、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Zn、Cd、P、As、Sb、Bi、Ceより選ばれる少なくとも一種類の金属のアルコキシドを加水分解し、縮合して得られる化合物と有機溶媒からなる塗布液を塗布し、加熱することにより形成することを特徴とする請求項1記載のデュアルダマシン構造の形成方法。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の方法により形成されたデュアルダマシン構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の配線形成に関し、詳しくは、半導体の配線形成に好適なデュアルダマシン構造およびその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体装置の微細化にともない、配線材料を従来のアルミニウムから銅へ転換する動きが進展している。銅を配線材料として用いる場合、ダマシン法が用いられることが多く、その中でもビア配線とトレンチ配線を同時に形成できるデュアルダマシン法は、半導体装置の製造コストを低減できるので好ましい手法と見られている。現在、シリカを絶縁膜とする配線構造において、このデュアルダマシン法によって形成される銅配線技術が一般に普及しつつある。そして半導体装置のさらなる微細化要求において、配線材料ばかりでなく、絶縁材料を現行のシリカ（比誘電率4）からより低誘電な材料へ切り替える検討も活発化している。このような低誘電材料としては、通常のシリカにフッ素原子を加えたフッ素ドープシリカ、CVD法炭素含有シリカ膜、塗布型有機絶縁膜、塗布型シリコン系膜などが挙げられる。一方、デュアルダマシンの形成方法としては、いくつかの方法が挙げられる。ビアファースト法、トレンチファースト法、埋め込みハードマスク法（Buried Hardmask）、デュアルハードマスク法などである。通常のシリカまたはフッ素ドープシリカを絶縁材料として用いる場合、マスクアライメントの容易さ、総工程数からビアファースト法が専ら用いられている。ビアファースト法では、まず、ビアパターンを絶縁膜へ形成し、その後、フォトレジストまたは反射防止材料を形成したビアへ埋め込み、トレンチを形成した後、ビアへ埋め込まれたフォトレジストや反射防止材料の残さを、酸素プラズマ、または、強アミンをベースとするウエット剥離液などを用いて除去する。このため、低誘電率膜は、ビアに埋め込まれたレジストまたは反射防止膜残さを除去する際に用いる、プラズマまたは強力なウエット剥離液によるダメージが避けられないという問題点がある。トレンチファーストの場合にも同じ問題点を有する。また、埋め込みハードマスク法では、上記のような問題点は無いが、成膜工程とリソグラフィー工程を何度も往復するため、製造コストが高くなるという問題点を有する。この点、デュアルレイヤーハードマスク法は、これらの欠点を補う方法として、低誘電材料を絶縁膜として用いるデュアルダマシン形成における有力な方法として見られている。

【0003】現在では、デュアルレイヤーハードマスク法を用いてデュアルダマシンを形成する際には、CVD法の炭化珪素、窒化珪素およびシリカ膜から選ばれる2種類を組み合わせる方法が考えられている。しかし、全てが珪素を含む膜であり、各レイヤー間のエッチング選択比を確保し、形状良くデュアルダマシン構造を形成するのが困難であるという問題点がある。また、この方法を

塗布系の材料と組み合わせた場合には、塗布系成膜装置とCVD系成膜装置をシリコンウエハーが往復するので、工程フローが複雑になるという問題点も有する。

{0004}

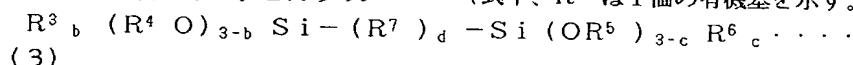
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決するために、新たなデュアルダマシン構造の形成方法を提供することを目的とする。

(0005)

【課題を解決するための手段】本発明は、無機系絶縁膜上に有機系絶縁膜および金属酸化物膜層を積層する工程を含むことを特徴とするデュアルダマシン構造の形成方法およびその方法で形成されたデュアルダマシン構造を提供するものである。

無機系絶縁膜層

本発明において無機系絶縁膜層としては、シリカ、炭化水素基を有するポリシロキサンが好ましい。これらのシ



〔式中、 $R^3 \sim R^6$ は同一または異なり、それぞれ 1 個の有機基、 b および c は同一または異なり、0~2 の数を示し、 R^7 は酸素原子、フェニレン基または $- (CH_2)_n -$ で表される基（ここで、 n は 1~6 の整数である）、 d は 0 または 1 を示す。〕を挙げることができる。

【0006】化合物(1)；上記一般式(1)において、RおよびR¹の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において、Rは1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0007】化合物(1)の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-*n*-プロポキシシラン、トリ-*i so*-プロポキシシラン、トリ-*n*-ブトキシシラン、トリ-*sec*-ブトキシシラン、トリ-*tert*-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-*n*-プロポキシシラン、フルオロトリ-*i so*-プロポキシシラン、フルオロトリ-*n*-ブトキシシラン、フルオロトリ-*sec*-ブトキシシラン、フルオロトリ-*tert*-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど；

【0008】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエ

リカまたは炭化水素基を有するポリシロキサンからなる無機系絶縁膜層はCVD法で形成することもできるが、塗布液を用いて形成することが好ましい。無機系絶縁膜層形成用塗布液は、(A)ポリシロキサン(B)および有機溶媒からなる。ここで、ポリシロキサンとしては(A)下記一般式(1)で表される化合物(以下、「化合物(1)」)と、下記一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物(2)」)および下記一般式(3)で表される化合物(以下、「化合物(3)」)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解し、縮合した加水分解縮合物



(式中、Rは水素原子、フッ素原子または1価の有機基、R¹は1価の有機基、aは1～2の整数を示す。)



(式中、R² は1価の有機基を示す。)

トキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、メチルトリ-*n*-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-*n*-プロポキシシラン、エチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、エチルトリ-*n*-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-*n*-プロポキシシラン、ビニルトリ-*i*so-プロポキシシラン、ビニルトリ-*n*-ブトキシシラン、ビニルトリ-sec-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリ-*n*-プロポキシシラン、*n*-プロピルトリ-*i*so-プロポキシシラン、*n*-プロピルトリ-*i*so-ブトキシシラン、*n*-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、*n*-プロピルトリフェノキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリ-*n*-プロポキシシラン、*i*-プロピルトリ-*i*so-プロポキシシラン、*i*-プロピルトリ-*n*-ブトキシシラン、*i*-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、*i*-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、*i*-プロピルトリフェノキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリ-*n*-プロポキシシラン、*n*-ブチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、*n*-ブチルトリ-*n*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン

ラン、ジーニーブチルジメトキシシラン、ジーニーブチルジエトキシシラン、ジーニーブチルージーn-プロポキシシラン、ジーニーブチルージーisoo-プロポキシシラン、ジーニーブチルージーsec-ブトキシシラン、ジーニーブチルージーtert-ブトキシシラン、ジーニーブチルージーフェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ-sec-ブチルージーn-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチルージーisoo-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチルージーsec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルージーtert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルージーフェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチルージーn-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチルージーisoo-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチルージーn-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージーsec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージーtert-ブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルージエトキシシラン、ジフェニルージーn-プロポキシシラン、ジフェニルージーisoo-プロポキシシラン、ジフェニルージーn-ブトキシシラン、ジフェニルージーsec-ブトキシシラン、ジフェニルージーtert-ブトキシシラン、ジフェニルフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシランなど；を挙げることができる。

【0010】化合物(1)として好ましい化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*i*s-o-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

化合物(2)；上記一般式(2)において、R²で表される1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。化合物(2)の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-ブロポキシシラン、テトラ-*i*s o -ブロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、テラフェノキシシランなどが挙げられる。

化合物(3)；上記一般式(3)において、R³～R⁶で表される1価の有機基としては、先の一般式(1)と

同様な有機基を挙げることができる。化合物(3)のうち一般式(3)におけるR⁷が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシリコサン、ヘキサフェノキシジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントメトキシ-3-メチルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントエトキシ-3-メチルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントフェノキシ-3-メチルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントメトキシ-3-エチルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントエトキシ-3-エチルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントフェノキシ-3-エチルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントメトキシ-3-フェニルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントエトキシ-3-フェニルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-ペントフェノキシ-3-フェニルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジメチルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジエチルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジエチルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジエチルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジフェニルジシリコサン、1, 1, 1, 3, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシリコサン、1, 1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリエチルジシリコサン、1, 1, 1, 3-トリフェノキシ-1, 3, 3-トリメチルジシリコサン、1, 1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリエチルジシリコサン、1, 1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリエチルジシリコサン、1, 1, 1, 3-トリフェノキシ-1, 3, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリエチルジシリコサン、1, 1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリエチルジシリコサン、1, 1, 1, 3-トリフェノキシ-1, 3, 3-トリメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシリコサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシリコサン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシリコサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシリコサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシリコサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシリコサン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシリコサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシリコサンなどを挙

げることができる。

【0011】これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1,1,3,3-テトラメトキシ-1,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラエトキシ-1,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラメトキシ-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,3-ジメトキシ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジエトキシ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジメトキシ-1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサン、1,3-ジエトキシ-1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。

【0012】また、一般式(3)において、dが0の化合物としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペントメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペントエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペントフェノキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペントメトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペントエトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペントフェノキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペントメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペントエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペントフェノキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペントメトキシ-2-ジメチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチ

ルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

【0013】これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

【0014】さらに、一般式(3)において、R⁷ が-(CH₂)_n-で表される基の化合物としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシリル)エ

タン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼンなど挙げができる。

【0015】これらのうち、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシリル)エ

ルシリル) - 2 - (トリエトキシシリル) エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル) メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼンなどを好ましい例として挙げることができる。

【0016】本発明において、(A)成分を構成する化合物(1)～(3)としては、上記化合物(1)、(2)および(3)の1種もしくは2種以上を用いることができる。(A)成分を構成する化合物(1)～(3)を加水分解、縮合させる際には、触媒を使用してもよい。この際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。

【0017】金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*s*_{ec}-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*s*_{ec}-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*s*_{ec}-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*s*_{ec}-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)

アセテート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-i-ブロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタンなどのチタンキレート化合物；

セトアセテート)ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-i-ブロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-s e c-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-n-ブロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-i-ブロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-s e c-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；【0019】トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができる。

【0020】有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ベンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。

【0021】有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、尿素、クレアチニンなどを挙げができる。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げができる。

【0022】これら触媒のうち、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくは、有機酸を挙げができる。有機酸としては、特に酢酸、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸が好ましい。触媒として、有機酸を用いると、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少なく好ましい。これらの触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。上記触媒の使用量は、化合物(1)～(3)中のR₁O基の総量1モルに対して、通常、0.00001～0.05モル、好ましくは0.00001～0.01モルである。(A)成分が、化合物(1)～(3)の縮合物である場合には、その分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、500～300,000、好ましくは、700～200,000、さらに好ましくは1,000～100,000程度である。

【0023】また、(A)成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、化合物(3)が化合物(1)、化合物(2)および化合物(3)の総量に対して5～60重量%、好ましくは5～50重量%、さらに好ましくは5～40重量%であり、かつ〔化合物(1)の重量〕<〔化合物(2)の重量〕である。完全加水分解縮合物に換算した各成分の割合で、化合物(3)が化合物(1)～化合物(3)の総量の5重量%未満では、得られる塗膜の機械的強度が低下し、一方、60重量%を超えると、吸水性が高くなり電気的特性が低下する。また、化合物(1)の重量が化合物(2)の重量以上であると、得られる塗膜の強度が劣る。なお、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(1)～(3)のSiOR₁基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。

【0024】本発明において無機系絶縁膜層は、上記シラン化合物の加水分解、縮合物を(B)有機溶媒に溶解した塗布液を塗布し、加熱することにより形成することができる。

(B)有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、i-ブロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、s e c-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、s e c-ペントノール、t-ペントノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、s e c-ヘキサノール、2-エチルブタノール、s e c-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、s e c-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、s e c-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアル

コール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0025】エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4, ヘキサンジオール-2, 5, ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサンジオール-1, 3, ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0026】これらアルコールのうち、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが好ましい。

【0027】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、2-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノ

ン、フェンチョンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロー-2, 4-ヘプタンジオンなどのβ-ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0028】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルピペリジン、N-アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらのアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0029】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-ブロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらのエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0030】非プロトン系溶媒としては、アセトニトリ

ル、ジメチルスルホキシド、N, N, N⁻, N⁻ - テトラエチルスルファミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルモルホロン、N-メチルピロール、N-エチルピロール、N-メチル-Δ3-ピロリン、N-メチルビペリジン、N-エチルビペリジン、N, N-ジメチルビペラジン、N-メチルイミダゾール、N-メチル-4-ピペリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチルテトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノンなどを挙げることができる。以上の(B)有機溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0031】上記の有機溶剤のなかではアルコール系溶媒が好ましい。このような塗布液の塗布方法としては、スピンドルコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1~3μm程度の塗膜を形成することができる。形成する塗膜の厚さは、通常、0.2~20μmである。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空中、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行なうことができる。また、上記の(A)成分の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。このようにして得られるシリカまたはシロキサン系膜は、膜密度が、比誘電率が1.5~3.2、通常、0.35~1.2g/cm³、好ましくは0.4~1.1g/cm³、さらに好ましくは0.5~1.0g/cm³である。膜密度が0.35g/cm³未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2g/cm³を超えると低比誘電率が得られない。などが挙げられる。本発明において、無機系絶縁膜としては上記のシラン化合物をCVD法により蒸着する膜も使用することができる。

【0032】有機系絶縁膜

有機系絶縁膜としてはガラス転移点が400°C以上、熱分解温度が500°C以上の耐熱有機樹脂がこの好ましい。本発明では、有機系絶縁膜は配線工程において除去することなく、積層構造の中に残存するので、ガラス転移点が400°C未満であると多層配線時に変形を起こし、配線の接続不良や層間剥離などの問題を起すので好ましくない。

【0033】また、有機系絶縁膜は、比誘電率が4.0以下であることが好ましく、さらには、比誘電率が3.5以下であることが好ましい。有機系絶縁膜の膜厚は、無機系絶縁膜の膜厚およびエッチング時の無機系絶縁膜とのエッチ選択性で決まるが、通常10nm~2000nmの範囲である。有機系絶縁膜としては、ポリアリーレン、ポリアリーレンエーテル、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミ

ドより選ばれる有機ポリマーであることが好ましい。これらの有機系絶縁膜は、有機ポリマーは有機溶剤に溶解し、塗布し、加熱することにより形成することができる。有機ポリマーを含む塗布液の成膜条件は、50~600°C、好ましくは200~500°Cの温度で焼成することが好ましい。

【0034】本発明において金属酸化物膜は、金属アルコキシドの加水分解縮合物である。金属アルコキシドに含まれる金属元素としてはB, Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Zn, Cd, P, As, Sb, Bi, Ceより選ばれる少なくとも一種類である。

【0035】これらの中でも、金属アルコキシドがアルコキシランであることが好ましい。アルコキシランとしては、無機系絶縁膜を形成するために用いるシラン化合物と同様のものを挙げることができる。金属酸化物膜はシラン化合物の加水分解縮合物を有機溶剤に溶解した塗布液を塗布し、加熱することにより形成することができる。本発明において、酸発生剤としては、潜在性熱酸発生剤、潜在性光酸発生剤を挙げができる。本発明で用いられる潜在性熱酸発生剤は、通常50~450°C、好ましくは200~350°Cに加熱することにより酸を発生する化合物であり、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩などのオニウム塩が用いられ、潜在性光酸発生剤は、通常1~100mJ、好ましくは10~50mJの紫外光照射により酸を発生する化合物である。シラン化合物の加水分解縮合物を主成分する塗布液の塗膜の加熱温度は80°C~450°Cの温度が好ましい。この金属酸化物膜形成用塗布液には、有機系絶縁膜に形成したトレントマスクパターンに埋め込み、かつ平坦化表面を形成する機能が必要である。この金属酸化物膜上には、フォトリソグラフィーのために反射防止膜その上層にフォトレジストが塗布されるが、金属酸化物膜に反射防止機能を付与し、反射防止膜塗布工程を省略することも可能である。

【0036】本発明のデュアルダマシン構造の形成方法の代表例は下記のとおりである。

1. 積層構造の形成工程

デュアルダマシン構造を形成すべき基板上に、無機系絶縁膜、有機系絶縁膜および金属酸化物膜を形成し、図1に示すような積層構造とする。このとき、無機系絶縁膜、有機系絶縁膜、無機系絶縁膜、有機系絶縁膜および金属酸化物膜の順に積層すると、図2に示すような無機系絶縁膜内にミッドエッチストッパー層を形成することができる。

2. トレントバターンフォトリソ工程

3. 金属酸化膜へのトレントバターンの転写工程

4. 有機絶縁膜へのトレントバターン転写工程

5. 金属酸化膜による有機絶縁膜トレントバターンマスクの溝埋め込み、平坦化工程

6. ビアパターンフォトリソ工程
7. トレンチ層へのビアパターン転写工程
8. ミッドエッチストッパーへのビアパターン転写工程
(任意工程)
9. ビア形成工程
10. トレンチ形成工程
11. 銅バリアー層 (CVD法による炭化珪素、窒化珪素膜) ブレイク工程バリアメタル形成および銅配線埋め込み工程
12. 銅のCMPスラリーによる研磨工程

上記工程4は、有機系絶縁膜へのトレンチパターン転写工程であるが、有機系絶縁膜のトレンチマスクパターンのエッチングとフォトレジストのアッシングの2つの工程を兼ねている。この際に、有機系絶縁膜上に金属酸化物膜を形成しておくと、フォトレジストのアッシング時のストッパー膜として機能し、有機系絶縁膜層とフォトレジストパターンのエッチング比を機にせずにプロセスできるので好ましい。上記工程7は、金属酸化物膜がシリカ膜であると、金属酸化物膜から無機系絶縁膜へのエッチングへ移行する際にガス組成を大きく変化させること無くエッチングができるので好ましい。上記程8は、ミッドエッチストッパーとして機能する有機系絶縁膜へビアパターンを転写する工程であるが、このミッドエッチストッパーは、本発明では必須ではない。しかし、実際のデュアルダマシン構造形成において、ミッドエッチストッパー無してトレンチ層とビア層の厚みを厳密に制御しようとする場合、エッチングガスによるエッチングレート、マスクと絶縁膜層とのエッチング選択比を精密にコントロールする必要があり、ミッドエッチストッパーを用いる事で全てのコントロールパラメーターを厳密にマッチングさせる必要を無くする事ができるので有用である。

【0037】上記工程9は、トレンチ層のエッチング工程であるが、下層ビアエッチングを進めるにしたがって金属酸化物膜が完全に除去されその金属酸化物膜の下層にあつた有機絶縁膜のトレンチマスクが現れる。このトレンチマスクパターンを無機系絶縁膜のトレンチ層へ転写することにより、デュアルダマシン構造が形成できる。有機絶縁膜は、工程12における銅CMPプロセスにてCMPストッパーとして機能することが好ましい。一般に無機系絶縁膜および金属酸化物膜のエッチングには、フルオロカーボンガスを主成分とするドライエッチングプロセスが用いられる。また、有機系絶縁膜のエッチングおよびフォトレジストのアッシングには、酸素プラズマ、アンモニアプラズマ、水素/窒素混合ガズプラズマ、または窒素/酸素混合ガスを主成分とするドライエッチングプロセスが用いられる。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を

概略的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

合成例1 無機系絶縁膜用塗布液

25%アンモニア水溶液5g、超純水320gおよびエタノール600gの混合溶液中にメチルトリメトキシシラン15g(完全加水分解縮合物換算7.4g)とテトラエトキシシラン20g(完全加水分解縮合物換算5.8g)を加え60°Cで3時間反応をさせたのち、マレイン酸を添加し pH=2.5とした。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル150gを加え、その後、減圧下で濃縮し、固体分含有量9%の組成物溶液を得た。

【0039】合成例2 有機系絶縁膜用塗布液

9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン37.8gと炭酸カリウム37.8gをジメチルアセトアミド350gと共にフラスコに入れ、窒素雰囲気下で150°Cで2時間加熱を行った。この際、発生する水蒸気を系外に除去した。この溶液にビス(4-フルオロフェニル)ケトン21.8gを添加し、165°Cで10時間反応を行った。反応液を冷却したのち、溶液中の不溶物をろ過で除去し、メタノール中に再沈殿を行った。この沈殿物をイオン交換水で十分洗浄したのち、沈殿物をシクロヘキサンに溶解させ、不溶物を除去したのち、メタノール中に再沈殿させた。この沈殿物を60°Cの真空オーブン中で24時間乾燥させることで重合体を得た。重合体2gをシクロヘキサン18gに溶解させ0.2μm孔径のポリテトラフルオロエチレン(テフロン(登録商標))製フィルターでろ過を行い有機系絶縁膜用塗布液を得た。

合成例3 金属酸化物膜形成用塗布液の調整

(1) テトラメトキシシラン106.4gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル298gに溶解させた後、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60°Cに安定させた。次にマレイン酸2.1gを溶解させたイオン交換水50gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60°Cで4時間反応させた後、反応液を室温まで冷却した。50°Cで反応液からメタノールを含む溶液を90gエバボレーションで除去したのち、プロピレングリコールモノプロピルエーテル643gを加えて溶液(A)を得た。

(2) 溶液(A)に、(B)成分として、ビス(4-トキシルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート5gを加え0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過して金属酸化物膜形成用塗布液を得た。

【0040】実施例1

(1) シリコン基板上に400nmの窒化珪素膜を通常のプラズマCVD法により形成した基板上、合成例1で製造した無機系絶縁膜用塗布液をスピンドルコート法により塗布

し、大気中80°Cで5分間、次いで窒素下200°Cで5分間加熱したのち、さらに真空下425°Cで1時間加熱することにより膜厚300nmの無機系絶縁膜からなるビア絶縁層(A)を形成した。形成したビア絶縁層をUVオゾン処理にて表面を活性化させた後、上記合成例2で製造した有機系絶縁膜用塗布液をスピンドルコート法で塗布し、80°Cで1分間、200°Cで2分間乾燥し、さらに450°Cの窒素雰囲気で5分基板を加熱し、膜厚50nmのミッドエッチストッパー層(B)を形成した。形成されたミッドエッチストッパー層に合成例1で得られた無機系絶縁膜用塗布液(1)を、前記ビア絶縁層の形成と同様に塗布し加熱して膜厚300nmのトレンチ絶縁層(C)を形成した。トレンチ絶縁層(c)をUVオゾン処理にて表面を活性化させた後、有機系絶縁膜塗布液を上記ミッドエッチストッパー層(B)の形成と同様に塗布し、加熱して膜厚100nmの下層ハードマスク層(D)を形成した。続いて、合成例3で製造した金属酸化物膜用塗布液スピンドルコート法で塗布し、200°Cのホットプレートで2分間乾燥し膜厚30nmの上層ハードマスク層(E)を形成した。

(2) 次いで、KrFポジ型フォトレジストを用いて0.35μmトレンチパターンレジストマスクを上層ハードマスク層(E)に形成した後、フルオロカーボン系ドライエッチングガスを用いて上層ハードマスク層(E)へトレンチパターンを転写した。

(3) さらに、NH₃ガスプラズマを用いてトレンチパターンを下層ハードマスク層(D)へ転写した。

(4) ウエット洗浄液(pH=8)を用いてトレンチパターンレジストマスクの残さを除去した。

(5) 次に合成例3で製造した金属酸化物膜用塗布液をトレンチパターンが形成された上層ハードマスク層の上に膜厚50nmとなるよう(1)と同様にして塗布、加熱して上層ハードマスク層(E')を形成した。

(4) KrFポジ型フォトレジストを用いて0.25μmホールパターンレジストマスクを上層ハードマスク層(E')の上に形成した。

(6) 次いでフルオロカーボン系ドライエッチングガス

を用いて上層ハードマスク(E)へホールパターンを転写、さらに、トレンチ絶縁層(C)までホールパターンを掘り進み、ミッドエッチストッパー層(B)を露出させた。

(7) 続いてNH₃ガスプラズマを用いてホールパターンをミッドエッチストッパー層(B)へ転写した。

(8) もう一度、フルオロカーボン系ドライエッチングガスでビア層(A)へのホール形成を進めるとともに上層ハードマスク(E)を除去していった。引き続き、別のフルオロカーボン系ドライエッチングガスへ切り替え、トレンチ層(C)へ溝形成を行った。

(9) 最後に、下層窒素化珪素膜をフルオロカーボン系ドライエッチングガスにてブレイクし、溝およびホール形成を終了した。

(10) 溝およびホールをウエット洗浄薬液(pH8)を用いて洗浄し、エッチングガスによる析出物を除去した。PVD法によりTaバリアー金属層1nmを形成、さらにPVD法にて銅シードを層を形成、メッキ法により、ホールおよび溝へ銅配線を埋め込んだ。

(11) オーバーレイされた銅は、CMPにより除去、さらに、上層のバリアー金属を除去して銅デュアルダマシン配線形成を終了した。

(12) ウエハー断面を走査型電子顕微鏡にて観察、確かに、銅デュアルダマシン配線が形成されていることを確認した。

【0041】

【発明の効果】この様な構成とする事でCVD系炭化珪素、窒化珪素、シリカ膜の組み合わせを用いる場合に問題となるエッチング時の選択比の問題をクリアすることができる。また、絶縁層、ハードマスクを含めてほとんどの材料を塗布系の材料で構成できるので、工程フローを簡略化できるというメリットがある。

【図面の簡単な説明】

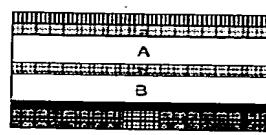
【図1】無機系絶縁膜、有機系絶縁膜および金属酸化物膜を有する積層構造を示す。

【図2】無機系絶縁膜内にミッドエッチストッパー層を有する積層構造を示す。

【図1】



金属酸化物層／上層ハードマスク層
有機系絶縁層／下層ハードマスク層
無機系絶縁層
窒化珪素層または炭化珪素層
塗布層
銅



金属酸化物層／上層ハードマスク層
有機系絶縁層／下層ハードマスク層
無機系絶縁層／トレンチ絶縁層
有機系絶縁層／ミッドエッチストッパー層
無機系絶縁層／ビア絶縁層
窒化珪素層または炭化珪素層
塗布層
銅

(13)) 02-299441 (P2002-(遙莉

フロントページの続き

Fターム(参考) 5F033 HH11 JJ11 JJ21 KK11 KK21
MM02 MM12 MM13 NN06 NN07
PP14 PP27 QQ04 QQ09 QQ11
QQ25 QQ28 QQ37 QQ48 RR01
RR03 RR06 RR09 RR21 RR22
RR25 SS15 SS22 TT04
5F058 AD02 AD04 AD09 AD10 AD12
AF04 AG01 AH02 BC02 BD02
BD04 BD05 BD18 BD19 BE01
BF46 BH01 BJ02